



**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
QMC 5510 – Estágio Supervisionado**

Controle de Qualidade de Óleos Comestíveis

Aluno: Aldo José Tofanini
Orientadora: Prof^a Dr^a Iolanda da Cruz Vieira

Florianópolis, junho de 2004

ALDO JOSÉ TOFANINI

Controle de Qualidade de Óleos Comestíveis

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado, do Curso de Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, desenvolvido no semestre 2004.1.

Orientadora: Prof^a Dr^a Iolanda da Cruz Vieira

**Florianópolis
Julho/2004**

Controle de Qualidade de Óleos Comestíveis

Aldo José Tofanini

Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau de Bacharelado em Química, no curso de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a Dr^a Iolanda Cruz Vieira
Orientadora QMC – UFSC

Banca Examinadora

Prof^a Dr^a Marina Uieara
QMC – UFSC

MSc. Rosilene Linhares Dutra
QMC - UFSC

Universidade Federal de Santa Catarina
Junho de 2004

“ Quando se quer uma coisa, todo o Universo conspira para que a pessoa consiga realizar o seu sonho. E sempre antes de realizar um sonho, a Alma do Mundo resolve testar tudo aquilo que foi aprendido durante a caminhada. Ela não faz isso porque seja má, mas para que possamos, juntos com o sonho, conquistar também as lições que aprendemos seguindo em direção a ele.”

“O Alquimista”

AGRADECIMENTOS

- A Deus, que através da espiritualidade esteja sempre iluminando as minhas trilhas nesta vida terrena;
- Aos meus pais Arildo e Joceline e aos meus irmãos;
- A minha grande incentivadora, e querida namorada Graziela;
- À Professora Dra Marina Uieara e a MSc. Rosilene Linhares Dutra por constituírem a banca examinadora deste trabalho;
- A todos os amigos que fiz no curso de química durante a graduação;
- À Professora Dra Iolanda da Cruz Vieira, pela sua orientação no decorrer deste trabalho;

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	08
ÍNDICE DE TABELAS.....	09
RESUMO.....	10
1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Óleos comestíveis.....	11
1.2 .Lipídios.....	12
1.3. Ácidos graxos.....	14
1.4. Controle de Qualidade.....	15
1.5. Características dos óleos e métodos de determinação.....	16
1.5.1. Características dos óleos.....	16
1.5.2 Métodos de determinação.....	18
1.5.2.1 Cromatografia a gás.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
3.1. Equipamentos e materiais.....	21
3.2 Reagentes e soluções.....	21
3.2.1. Preparação e padronização da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L.....	21
3.2.2. Preparação e padronização da solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L.....	22
3.2.3. Preparação e padronização da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol/L	22
3.2.4. Solução de iodeto de potássio 0,9 mol/L.....	22
3.2.5. Preparação e padronização da solução de iodo 0,05 mol/L.....	23
3.3 Procedimento experimental	23
3.3.1 Determinação do índice de acidez.....	23
3.3.2 Determinação do índice de saponificação.....	24

3.3.3 Determinação do índice de peróxido.....	24
3.3.4 Determinação do índice de iodo.....	25
3.3.5. Determinação da umidade.....	25
3.3.6 Insolúveis orgânicos.....	26
3.3.7 Determinação de cinzas.....	26
3.3.8 Esterificação de ácidos graxos.....	27
3.3.9 Análises Cromatográficas.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1. Índice de acidez (rancidez hidrolítica).....	28
4.2. Índice de peróxido (rancidez oxidativa).....	28
4.3. Determinação do índice de saponificação.....	29
4.4 Determinação do Índice de Iodo.....	30
4.5 Determinação da Umidade.....	31
4.6 Determinação de Insolúveis no éter.....	31
4.7 Determinação de Cinzas.....	32
4.8 Ácidos Graxos.....	33
5. CONCLUSÕES.....	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural dos triacilgliceróis e seus componentes.....	12
Figura 2 - Reação de determinação de ácidos graxos livres.....	16
Figura 3 - Reação de determinação do índice de saponificação.....	17
Figura 4 – Cromatógrafo a gás.....	19
Figura 5 – Reação do hidrogenoftalato de potássio com hidróxido de potássio.....	21
Figura 6 – Fluxograma da determinação do índice de acidez.....	23
Figura 7 – Fluxograma da determinação do índice de saponificação.....	24
Figura 8 – Fluxograma da determinação do índice de peróxido.....	24
Figura 9 – Fluxograma da determinação do índice de iodo.....	25
Figura 10 – Fluxograma da determinação da umidade.....	25
Figura 11 – Fluxograma da determinação dos insolúveis orgânicos no éter.....	26
Figura 12 – Fluxograma da determinação de cinzas.....	26
Figura 13 – Fluxograma da reação de esterificação de ácidos graxos.....	27
Figura 14 – Cromatogramas dos óleos vegetais de soja 1 e 2.....	34
Figura 15 – Cromatograma do óleo vegetal de girassol.....	35
Figura 16 – Cromatograma do óleo vegetal de milho.....	36
Figura 17 – Cromatograma do óleo vegetal de arroz.....	37

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Ácidos graxos saturados mais comuns.....	14
Tabela 2 - Ácidos graxos insaturados mais comuns.....	15
Tabela 3 - Condições de análise dos ácidos graxos usando o cromatógrafo a gás...	27
Tabela 4 - Índice de acidez dos óleos vegetais.....	28
Tabela 5 - Índice de peróxido dos óleos vegetais.....	29
Tabela 6 - Índice de saponificação dos óleos vegetais.....	30
Tabela 7 - Índice de íodo dos óleos vegetais.....	30
Tabela 8 - Umidade dos óleos vegetais.....	31
Tabela 9 - Insolúveis no éter dos óleos vegetais.....	32
Tabela 10 - Cinzas dos óleos vegetais.....	32
Tabela 11 - Composição de ácidos graxos dos óleos de soja 1 e 2.....	34
Tabela 12 - Composição de ácidos graxos do óleo de girassol.....	35
Tabela 13 - Composição de ácidos graxos do óleo de milho.....	36
Tabela 14 - Composição de ácidos graxos do óleo de arroz.....	37

RESUMO

Os óleos comestíveis são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicos), de origem animal ou vegetal, formados principalmente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, denominados triglicerídeos. Devido ao fato de serem usados com frequência na nossa alimentação, há necessidade do controle de qualidade para o consumo humano. Nesse trabalho, óleos comestíveis de diferentes marcas e tipos (soja, girassol, milho e arroz) foram selecionados e investigados quanto às características físico-químicas (índice de acidez, saponificação, iodo e peróxido). Propriedades como a umidade, substâncias insolúveis e cinzas também foram estudadas. Além desses estudos, os teores de ácidos graxos foram investigados usando cromatografia em fase gasosa. Os perfis cromatográficos dos óleos comestíveis foram analisados quantitativamente com relação ao teor de ácidos graxos que os compõem. Para esta análise foi necessário realizar uma derivatização (esterificação), pois os óleos comestíveis são considerados instáveis termicamente e de baixa volatilidade. A derivatização torna a substância volátil e termicamente estável, promovendo melhor separação e resolução dos componentes. Após essas análises. Os valores obtidos foram comparados com os limites aceitáveis pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), que fixa a identidade e as características mínimas de qualidade que os óleos e gorduras vegetais devem obedecer. Os resultados obtidos sugerem que os diferentes óleos comestíveis estão dentro de padrões aceitáveis e as características mínimas estão em congruência com as normas e metodologias padrões.

1.INTRODUÇÃO

1.1.Óleos comestíveis

Os óleos comestíveis representam uma das principais fontes de energia utilizadas pelo homem na preparação de sua alimentação diária. No alimento preparado os óleos comestíveis podem ser adicionados como ingrediente ou usado no processo de fritura, onde podem desenvolver características de odor, sabor, cor e textura que tornam os alimentos mais atraentes para o consumo. Considerando-se ainda que uma parte do óleo utilizado como meio de transferência de calor é absorvida pelo alimento, tornando-se um ingrediente do produto de consumo humano.¹⁻³

Os óleos comestíveis são obtidos a partir de óleos brutos, que são extraídos dos grãos de soja, milho, canola, algodão, girassol e arroz por meio do processo de percolação do solvente na massa do produto. Em seguida, a mistura obtida a partir deste processo, que é denominada de miscela, passa pela etapa de destilação. O óleo destilado passa ainda por um processo de degomagem ou limpeza, que consiste na separação dos triglicerídeos dos demais elementos indesejáveis.⁴

O processo produtivo dos óleos refinados é composto das seguintes etapas:

- i) Neutralização – reduz a acidez dos óleos degomados;
- ii) Clarificação ou branqueamento – remove os corantes naturais presentes no óleo;
- iii) Desceramento – remove as ceras do óleo por meio de uma filtração (apenas os óleos de girassol e de milho são submetidos a essa etapa);
- iv) Desodorização – remove os compostos que dão odor e sabor acentuado ao óleo, além da acidez residual;
- v) Estocagem e envase – o óleo é estocado e envasado em garrafas PET.

Existe grande semelhança entre os processos produtivos dos diferentes tipos de óleo, mas há uma diferença que está na etapa de desceramento ou *winterização*, que consiste na remoção da cera natural presente nestes óleos. Apenas os óleos de girassol e de milho são submetidos a esta etapa.⁴

1.2.Lipídios

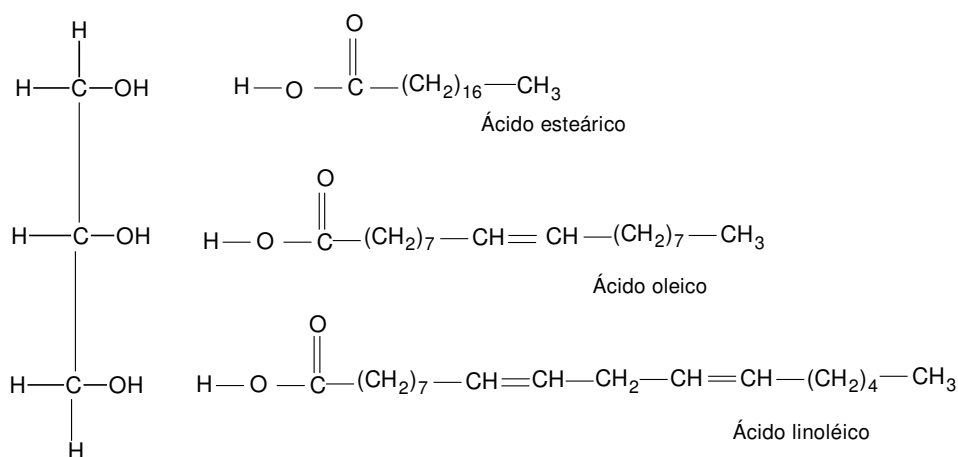
Os lipídios, também conhecidos como óleos e gorduras formam, juntamente com os carboidratos e as proteínas, grupo de compostos muito importantes em alimentos e são freqüentemente encontrados na natureza, tanto em animais como em vegetais. Além disso, estão entre as principais fontes de energia utilizadas pelo homem. Os lipídios fornecem, em peso, de duas a três vezes mais calorias que os carboidratos e as proteínas e, apesar desses dois últimos se transformarem em lipídios no organismo humano, alguns deles têm funções biológicas específicas.⁵

Constituintes principais de componentes dos alimentos insolúveis em água, os lipídios, particularmente óleos e gorduras, em contraste com proteínas e carboidratos, possuem poucos sítios reativos na molécula, de modo que a ocorrência de reações durante o processamento e armazenamento do alimento é menos variada que a de componentes solúveis em água.^{5,6}

Os lipídios ocorrem em quase todos os tipos de alimentos, e a maioria deles (~90%) é encontrada na forma de triglicerídios. Os ácidos graxos naturais presentes nos alimentos possuem cadeia linear e números pares de carbono, os quais podem ser saturados ou insaturados com até seis duplas ligações. Além dos triglicerídios, os alimentos também possuem outros tipos de lipídios, como fosfolipídios, glicolipídios, esfingolipídios, lipoproteínas, etc.^{5,6}

As gorduras possuem a cadeia carbônica saturada, já os óleos possuem de uma a quatro insaturações (duplas ligações) na cadeia carbônica.⁷

Os óleos e gorduras comestíveis são compostos por ésteres de três ácidos graxos (ácidos carboxílicos alifáticos) e glicerol, denominados triacilgliceróis, como exemplificado na Figura 1:⁵



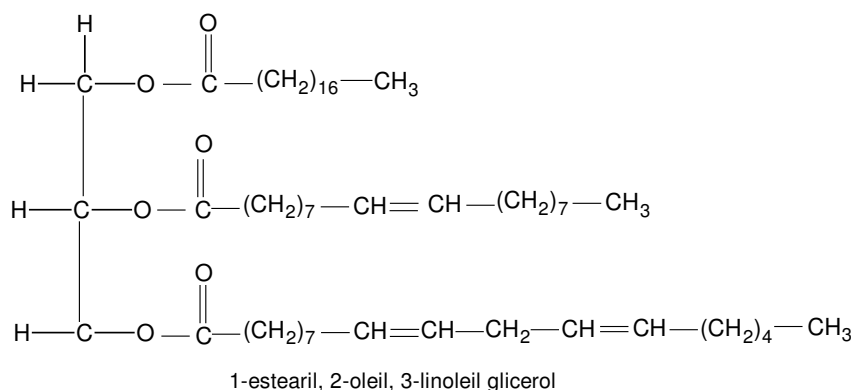


Figura 1 – Fórmula estrutural dos triacilgliceróis e seus componentes⁶

Uma vez que existem três posições disponíveis na molécula de glicerol para a esterificação dos ácidos graxos, os óleos e gorduras são compostos de misturas complexas de triacilgliceróis. A cadeia alquílica indica as características físicas dos lipídios, pois quanto maior a cadeia maior o ponto de fusão, portanto poderá ser sólido à temperatura ambiente (gorduras), quanto menor a cadeia e quanto mais insaturada, menor ponto de fusão, portanto líquido à temperatura ambiente (óleos). Na natureza a maioria dos insaturados tem configuração “*cis*”, o que provoca ainda mais, a diminuição do ponto de fusão (menor empacotamento).^{5,7}

Além dos triacilgliceróis, os óleos e gorduras contêm componentes menores, como mono e diacilgliceróis, que possuem o glicerol esterificado com um ou dois ácidos graxos apenas, fosfolipídios, esteróis, tocoferóis e pigmentos, que influência sobre as propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras.⁵

No nosso organismo, como primeira etapa do catabolismo de lipídios ocorrerá uma reação de hidrólise, catalisada por uma enzima chamada lipase. A molécula de triacilglicerol (óleo ou gordura) quebra produzindo glicerol e moléculas de ácidos carboxílicos. Tanto o glicerol como o ácido carboxílico serão oxidados para gerar CO₂, H₂O e energia.⁷

A decomposição de óleos e gorduras através da lipase é acelerada por luz e calor, com formação de ácidos graxos livres que causam um sabor-odor desagradável, principalmente em gorduras como manteiga, que possui grande quantidade de ácidos graxos de baixo peso molecular. Porém, em gorduras com ácidos graxos não voláteis, o sabor-odor característico não aparece juntamente com a deterioração. Neste caso, é muito importante a medida quantitativa dos ácidos graxos livres para se determinar o grau de deterioração.⁶

1.3. Ácidos graxos

Os ácidos graxos de gorduras naturais possuem uma cadeia carbônica com um grupo terminal carboxila, podendo ter de quatro a vinte e quatro átomos de carbono, sendo a quase totalidade de número par e os mais amplamente distribuídos com 16 e 18 átomos. Podem ser saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados. Ácidos graxos saturados possuem todos os carbonos da cadeia ligados a dois átomos de hidrogênio. Os monoinsaturados possuem uma dupla ligação, e os poliinsaturados podem ter de duas a seis duplas ligações. Estão listadas nas Tabelas 1 e 2 os principais ácidos graxos saturados e insaturados presentes na natureza e suas respectivas fontes. Com relação aos ácidos insaturados, os mais comuns são o oléico, linoléico e linolênico.⁵

Tabela 1 - Ácidos graxos saturados mais comuns⁵

Nome comum	Nome sistemático	Nº de carbonos	Fonte
Butírico	Butanóico	4	Gordura do leite
Capróico	Hexanóico	6	Gordura do leite, babaçu, coco
Caprílico	Octanóico	8	Gordura do leite, babaçu, coco, semente de uva
Cáprico	Decanóico	10	Coco
Láurico	Dodecanóico	12	Gordura do leite, coco
Mirístico	Tetradecanóico	14	Noz moscada, gordura do leite, coco, soja, algodão, oliva, abacate
Palmítico	Hexadecanóico	16	Amendoim, milho, manteiga de cacau, toucinho
Esteárico	Octadecanóico	18	Gordura animal, manteiga de cacau
Araquídico	Eicosanóico	20	Amendoim
Be-hênico	Docosanóico	22	Mostarda, colza, amendoim
Lignocérico	Tetracosanóico	24	Amendoim, mostarda, colza, gergelim, girassol (pequenas quantidades)

Tabela 2 - Ácidos graxos insaturados mais comuns⁵

Nome comum	Nome sistemático	Nº de carbonos	Duplas ligações	Fonte
Caproléico	9-decenóico	10	1	Gordura do leite
Lauroléico	9-dodecenóico	12	1	Gordura do leite
Miristoléico	9-tetradecenóico	14	1	Gordura animal
Oléico	9-(Z)-octadecenóico	$C_{18:1\Delta^9}$	1	Maioria dos óleos e gorduras
Linoléico	9(Z),12(Z)-octadecadienóico	$C_{18:2\Delta^{9,12}}$	2	Maioria dos óleos e gorduras
Linolênico	9(Z),12(Z),15(Z)-octadecatrienóico	$C_{18:3\Delta^{9,12,15}}$	3	Soja, linhaça, gérmen de trigo
Gadoléico	9-eicosaenóico	20	1	Óleos de peixes, animais marinhos
Erúcico	13-docosenóico	22	1	Mostarda, colza

1.4. Controle de Qualidade

Os óleos vegetais utilizados como produtos alimentícios, cosméticos, matéria-prima para tinta, vernizes e lubrificantes, entre outras aplicações, são conhecidos desde a antiguidade. O uso destes óleos depende, muitas vezes, da qualidade e para isso existe métodos relatados na literatura para esse fim.⁶

Um laboratório de controle de qualidade nem sempre é de fácil implantação, pois requer alto custo, envolve vários fatores como infra-estrutura, profissionais capacitados, espaço físico adequado e equipamentos. No entanto, a importância vem sendo exigida, juntamente com o início da implantação dos processos na indústria, pois se sabe que o alto custo reverte-se em viabilidade de otimização de processos de produção.⁶

1.5. Características dos óleos e métodos de determinação

1.5.1. Características dos óleos

O índice de acidez caracteriza a rancidez hidrolítica que é a hidrólise da ligação éster por lipase e umidade, é definido como o número de miligramas (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama (g) da amostra. Este índice revela o estado de conservação dos óleos, a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.⁶⁻⁸

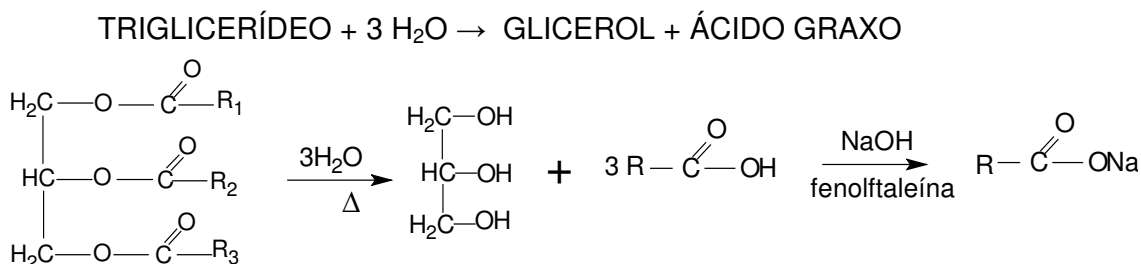


Figura 2 - Reação de determinação de ácidos graxos livres.⁶

O índice de peróxido caracteriza a rancidez oxidativa que é a autooxidação dos acilgliceróis com ácidos graxos insaturados por oxigênio atmosférico. Indica o grau de oxidação do óleo e sua presença é o indício de que a deterioração do sabor e odor, em função de sua estabilidade, está iniciando. Quando sua concentração atinge um certo nível, mudanças complexas ocorrem, formando compostos de baixo peso moleculares oriundos de sua degradação.⁶⁻⁸

Índice de saponificação indica a quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular, podem ser obtidas com o índice de saponificação que é a quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo e/ou gordura. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra.⁶⁻⁸

Durante a saponificação, é formado sabão de acordo com a reação abaixo (Figura 3):

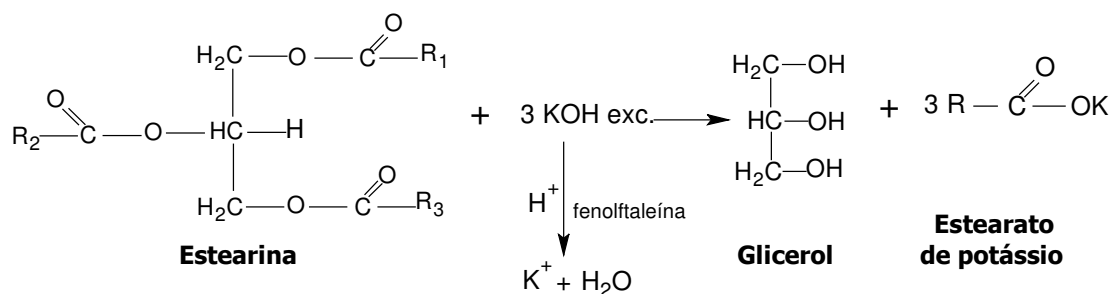


Figura 3 - Reação de determinação do índice de saponificação.⁷

Índice de iodo (índice total de insaturação) dos óleos vegetais são determinados pela quantidade de halogênio adicionado e, convencionalmente, é expresso como o peso de iodo adicionado por 100 gramas da amostra. Este índice representa a verdadeira insaturação dos óleos comestíveis quando as duplas ligações entre os carbonos não são conjugadas e também não se situam em posições adjacente à carboxila, pois nestes casos a adição de halogênios é incompleta, ou seja, não quantitativa.⁶⁻⁹

Um fator importante como controle de qualidade no processo de óleos é a umidade, pois o estado de umidade indica uma possível degradação por processos de hidrólise como já foi descrito. É expresso como umidade à 105°C % m/m.

Durante o processo de refino e de desumidificação dos óleos se faz necessário analisar os insolúveis orgânicos como compostos oxidados e demais contaminantes polares presentes que causam alteração de odor, paladar e fixação de cor que não se dissolvem e não são eliminados. Seguindo a normas analíticas dissolve-se o resíduo restante da determinação da umidade com éter de petróleo onde se obterá a quantidade de insolúveis totais. A determinação dos insolúveis orgânicos será obtida após a queima do resíduo resultante da dissolução com éter de petróleo em mufla a 550°C que serão as cinzas, podendo ser expressa como cinzas % m/m. Diminuindo do peso de insolúveis totais o número de gramas de cinzas correspondentes, obtém-se o número de gramas de insolúveis no éter.⁹

1.5.2 Métodos de determinação

São vários os métodos relatados na literatura para determinação dos índices (acidez, saponificação, iodo, peróxido) de óleos vegetais. O Instituto Adolfo Lutz¹⁰, AOAC (Official Methods of Analysis)¹¹ e a Farmacopéia Brasileira¹² usam a volumetria para a determinação quantitativa desses índices.

A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária)¹³ visa a proteção à saúde da população, fixa a identidade e as características mínimas de qualidade que os óleos e gorduras vegetais devem obedecer. As normas metodológicas acima devem estar em congruência com as exigências mínimas de qualidade.

1.5.2.1 Cromatografia a gás

a composição de óleos comestíveis pode ser determinada através de cromatografia gasosa analisando os ácidos graxos que o compõem. Existem algumas fraudes que só podem ser detectadas por esta técnica, visto que os índices físico-químicos do produto final caem dentro dos intervalos do óleo puro.^{14,15}

Cromatografia é um método físico-químico de separação aplicado em diversos ramos da química. Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada “cromatografia a gás”. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).^{14,15}

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O sinal gerado pelo detector, na cromatografia a gás, é um pico cuja área é proporcional à massa do analito. A área do pico permite determinar a concentração de cada um dos componentes da amostra, separados na coluna durante a análise. O uso de temperaturas adequadas no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e a quantificação destas substâncias.^{14,15}

A cromatografia a gás é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma

mesma amostra. Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, é possível detectar cerca de 10^{-12} g.^{14,15}

Esta técnica pode ser empregada na análise de substâncias voláteis e estáveis termicamente. Compostos instáveis termicamente e de baixa volatilidade, como açúcar, aminoácidos e ácidos graxos precisam ser derivatizados. A derivatização é uma técnica em que a substância se torna volátil e termicamente estável, além de promover melhor separação e resolução dos componentes. Pela derivatização, praticamente qualquer substância conhecida pode ser analisada em cromatografia de fase gasosa.⁷

Para os óleos comestíveis foi realizada uma esterificação seguindo as normas analíticas.¹⁰

A Figura 4 mostra a instrumentação básica de um cromatógrafo de fase gasosa:

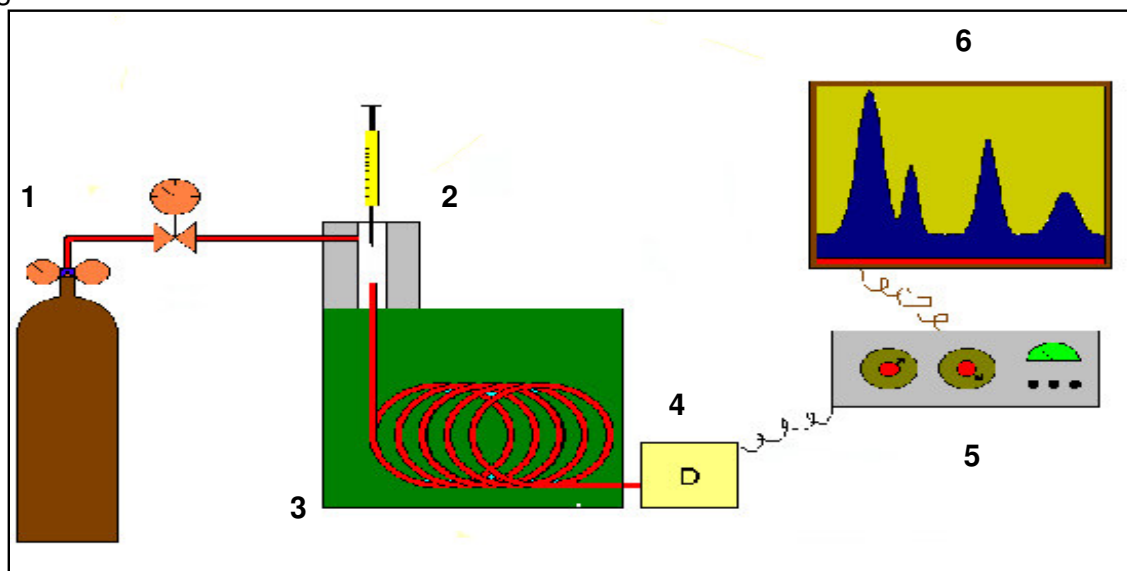


Figura 4 – Cromatógrafo a gás

- 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.
- 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.
- 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.
- 4 - Detector.
- 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.
- 6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi analisar óleos comestíveis de diferentes marcas e fontes (arroz, soja, milho e girassol), obtidas comercialmente em supermercados da região e avaliar a qualidade. As determinações e análises investigadas foram:

- ↳ Determinação do índice de acidez, peróxido, iodo e saponificação usando a volumetria.
- ↳ Determinação de ácidos graxos usando a cromatografia gasosa.
- ↳ Determinação do teor de umidade, inorgânicos e cinzas.

A partir das determinações obtidas, verificar se essas metodologias permitem a realização de um efetivo controle de qualidade de óleos comestíveis.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos e materiais

- Bureta de 25 ml;
- Béquer de 50, 250, 500 e 1000 mL;
- Pipetas volumétricas;
- Cápsula de Porcelana;
- Estufa;
- Mufla;
- Dessecador;
- Cromatógrafo a gás (Shimadzu) 17A;
- Agitador Magnético;

3.2 Reagentes e soluções

3.2.1. Preparação e padronização da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L

A solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L foi preparada a partir da dissolução de 4,0 g desse reagente, dissolvendo-o com água destilada em balão volumétrico de 1000 mL. Esta solução foi padronizada usando uma massa de 0,306g de hidrogenoftalato de potássio e a fenolftaleína foi utilizada como indicador. A Figura 5 mostra a reação obtida na padronização do hidróxido de sódio.

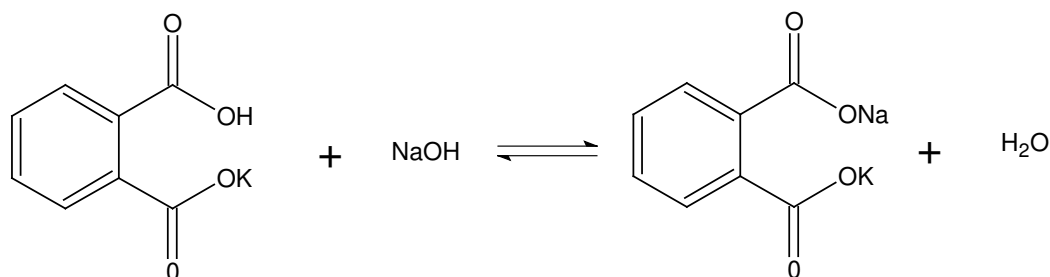


Figura 5 – Reação do hidrogenoftalato de potássio com hidróxido de potássio

3.2.2. Preparação e padronização da solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L

Em um balão volumétrico de 1000 mL, adicionou-se aproximadamente 500 mL de água destilada e com o auxílio de uma pipeta volumétrica, transferiu-se lentamente 40,00 mL de ácido clorídrico. Adicionou-se água destilada suficiente para completar o volume. Esta solução foi padronizada usando uma massa de 0,3975g de carbonato de sódio. Nessa padronização, 2 gotas do indicador fenolftaleína foram adicionadas e titulou-se até o ponto de viragem. Em seguida, 6 gotas do indicador vermelho de metila foram adicionadas e continuou-se a titulação até a primeira mudança de coloração. A titulação foi interrompida, a solução fervida por um minuto para remover o gás carbônico e continuou-se a titulação até a coloração vermelha.

3.2.3. Preparação e padronização da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol/L

Solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L foi obtida pela dissolução de aproximadamente 2,481 g desse reagente, dissolveu-se com água destilada em balão volumétrico de 250 mL. A padronização dessa solução foi feita utilizando uma massa de 0,050 g de KIO_3 previamente dessecado a 150 a 180°C durante cerca de 1 hora. Essa massa foi transferida para um erlenmeyer e após dissolução com 25 mL de água destilada, adicionou-se 1 g de iodeto de potássio, 10 mL de ácido clorídrico 1,0 mol/L e titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio até que a coloração da solução tornou-se amarela muito fraca. Em seguida, foi adicionado 5,0 mL de suspensão de amido e prosseguiu a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

3.2.4. Solução de iodeto de potássio 0,9 mol/L

Solução de iodeto de potássio 0,9 mol/L foi preparada a partir da dissolução de exatamente 15,00 g desse reagente dissolvido com água destilada em balão volumétrico de 100 mL.

3.3.2 Determinação do índice de peróxido¹⁰⁻¹²

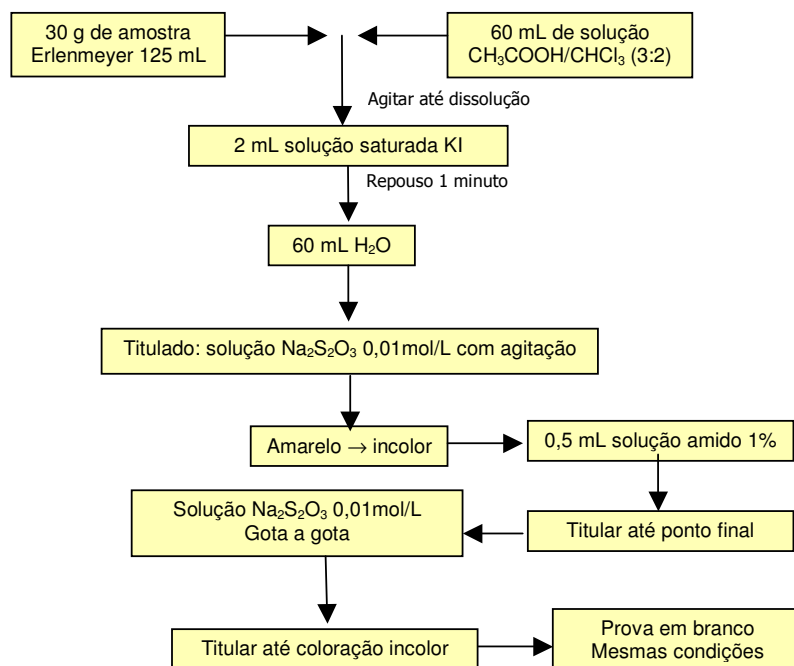


Figura 8 – Fluxograma da determinação do índice de peróxido

3.3.3 Determinação do índice de saponificação¹⁰⁻¹²

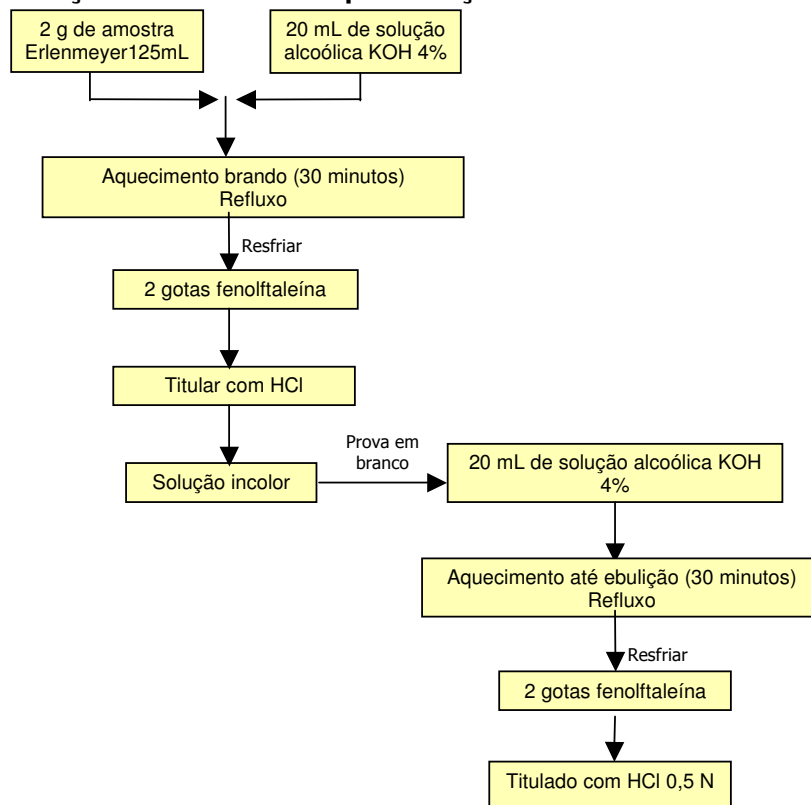


Figura 7 – Fluxograma da determinação do índice de saponificação

3.3.4 Determinação do índice de iodo¹⁰⁻¹²

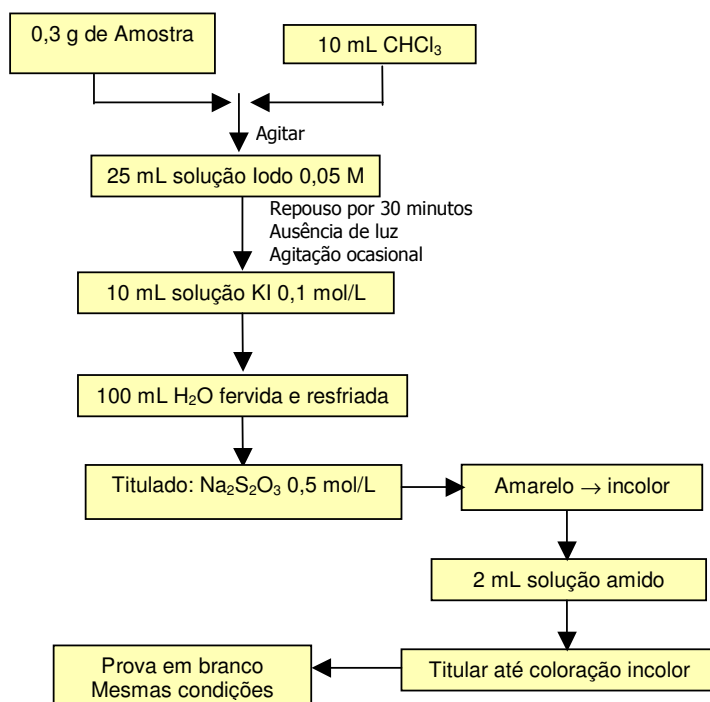


Figura 9 – Fluxograma da determinação do índice de iodo

3.3.5. Determinação da umidade¹⁰⁻¹²

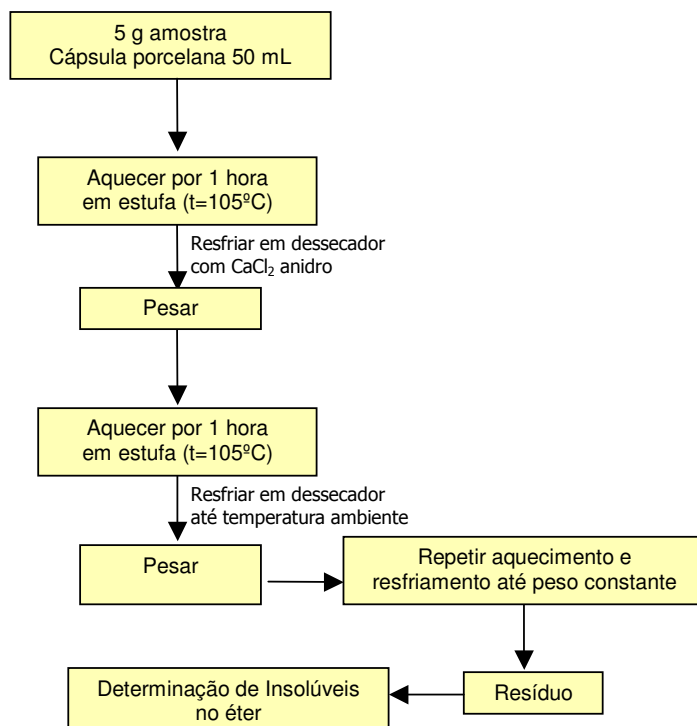


Figura 10 – Fluxograma da determinação da umidade

3.3.6 Insolúveis orgânicos¹⁰⁻¹²

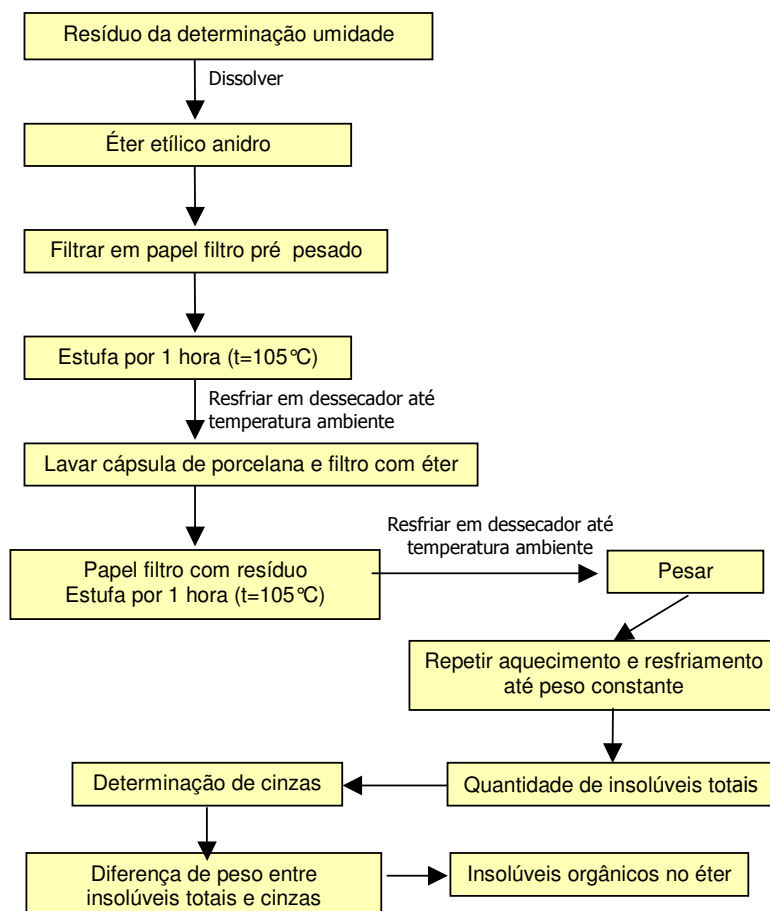


Figura 11 – Fluxograma da determinação dos insolúveis orgânicos no éter

3.3.7 Determinação de cinzas¹⁰⁻¹²

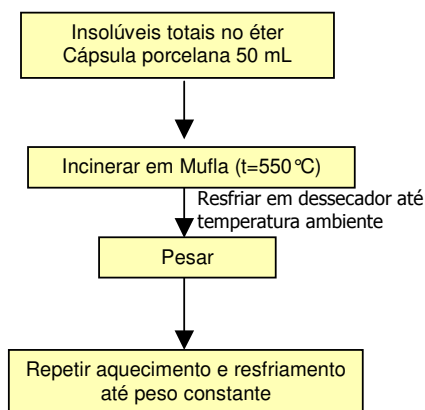


Figura 12 – Fluxograma da determinação de cinzas

3.3.8 Esterificação de ácidos graxos¹⁰⁻¹²

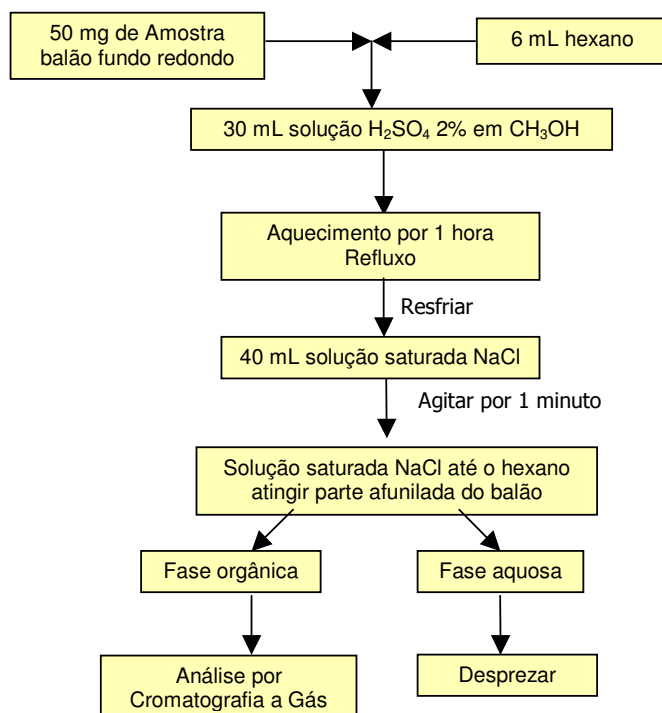


Figura 13 – Fluxograma da reação de esterificação de ácidos graxos

3.3.9 Análises Cromatográficas

As análises dos ácidos graxos nos óleos comestíveis foram obtidas utilizando um cromatógrafo a gás da Shimadzu (modelo GC-17A). Para essas análises foi usado uma coluna capilar do tipo DB-1 (30m x 0,25mm de diâmetro interno e espessura da fase 0,25µm) e nitrogênio como gás carreador (fluxo de 1-2 L.min⁻¹). A Tabela 3 mostra as condições utilizadas.

Tabela 3 - Condições de análise dos ácidos graxos usando o cromatógrafo a gás

Tempo de 'split'	40 minutos
Fluxo do gás de arraste	1-2 mL.min ⁻¹
Temperatura inicial	50 °C
Temperatura final	310 °C
Tempo de isoterma a 310 °C	5 minutos
Taxa de aquecimento	10 °C.min ⁻¹
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura do detector (FID)	320 °C

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.Índice de acidez (rancidez hidrolítica)

O índice de acidez revela o estado de conservação dos óleos e gorduras, uma vez que, com o tempo, pode ocorrer o fenômeno da hidrólise com o aparecimento de ácidos graxos livres. Esse índice expressa o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres por grama da amostra. A neutralização desses ácidos livres com soluções alcalinas é geralmente utilizada para a maioria dos óleos após a extração. Óleos e/ou gorduras utilizados em processos de frituras são muito suscetíveis à hidrólise pela ação da temperatura elevada na presença de água. A Tabela 4 mostra os valores do índice de acidez obtida usando diferentes óleos comestíveis.

Tabela 4- Índice de acidez dos óleos vegetais

Óleos	Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	
	ANVISA	Obtido (nesse trabalho)
Soja 1	Máximo de 0,3	0,799
Soja 2	Máximo de 0,3	0,533
Girassol	Máximo de 0,3	0,533
Milho	Máximo de 0,3	1,066
Arroz	Máximo de 0,3	0,799

A partir das análises realizadas seguindo a metodologia analítica, verificou-se que os índices de acidez obtido nos diferentes óleos comestíveis investigados apresentam valores acima do limite máximo permitido pela ANVISA.

4.2.Índice de peróxido (rancidez oxidativa)

O índice de peróxido é um indicador muito sensível no estado inicial da oxidação, tem como consequência a destruição das vitaminas lipossolúveis e dos ácidos graxos essenciais, além da formação de subprodutos com sabor-odor forte e desagradável. Como os peróxidos são os primeiros compostos formados quando uma gordura deteriora, toda gordura oxidada dá resultado positivo nos testes de peróxidos. Esse índice é expresso em miliequivalentes, por kg da amostra. A Tabela

5 mostra os valores do índice de peróxido obtido usando diferentes óleos comestíveis.

Tabela 5- Índice de peróxido dos óleos vegetais

Óleos	Índice de peróxido (miliequivalentes/kg amostra)	
	ANVISA	Obtido (nesse trabalho)
Soja 1	Máximo de 10	1,375
Soja 2	Máximo de 10	0,786
Girassol	Máximo de 10	1,004
Milho	Máximo de 10	0,808
Arroz	Máximo de 10	1,048

Com os índices de peróxidos obtidos nas diferentes amostras dos óleos comestíveis, pode-se dizer que os mesmos são de boa qualidade, pois os índices apresentaram-se muito abaixo do limite máximo estabelecido pela ANVISA.

O método analítico empregado para determinação desse índice utiliza uma massa de 5,00g de amostra, que não foi o suficiente para a determinação do mesmo, sendo necessário aumentar a massa de amostra. Com isto realizou-se testes com 10, 20 e 30,00g, sendo esta última, a massa que tornou possível determinar o índice de peróxido diminuindo a margem de erro.

4.3.Determinação do índice de saponificação

Índice de saponificação é a quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo e/ou gordura. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra. O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. O índice de saponificação não serve para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem estes índices muito semelhantes (188-196). A Tabela 6 mostra os valores do índice de saponificação obtidos usando diferentes óleos comestíveis.

Tabela 6 - Índice de saponificação dos óleos vegetais

Óleos	Índice de saponificação (mg KOH/g amostra)	
	ANVISA	Obtido (nesse trabalho)
Soja 1	189 – 195	185,80
Soja 2	189 – 195	187,09
Girassol	188 – 194	185,80
Milho	187 – 195	184,51
Arroz	181 – 189	184,51

Os valores dos índices de saponificação obtidos nas diferentes amostras de óleos comestíveis apresentaram-se dentro dos limites determinados pela ANVISA. Esses resultados demonstram a elevada proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular nas amostras analisadas, ainda indicando a semelhança entre os diferentes óleos analisados em relação à composição de ácidos graxos.

4.4 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo é a medida da insaturação que classifica óleos, gorduras e é utilizado como controle de alguns processamentos. Esse índice é baseado no fato de que iodo e outros halogênios se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. É expresso em número de gramas de iodo absorvido por 100 g da amostra. A Tabela 7 mostra os valores do índice de saponificação obtida usando diferentes óleos comestíveis.

Tabela 7 - Índice de iodo dos óleos vegetais

Óleos	Índice de iodo (g iodo/100g amostra)	
	ANVISA	Obtido (nesse trabalho)
Soja 1	120 - 143 (Wijs)	3,33
Soja 2	120 – 143 (Wijs)	3,72
Girassol	110 – 143 (Wijs)	3,23
Milho	103 – 128 (Wijs)	2,77
Arroz	99 – 108 (Wijs)	2,54

4.5 Determinação da Umidade

Durante o processo de refino de óleos comestíveis têm-se a preocupação de eliminar ao máximo a umidade adquirida em algumas fases do processo, com a finalidade de preservar as características do produto final por um longo período de tempo. A presença da umidade nos óleos e o calor favorecem a ativação de enzimas que hidrolisam rapidamente o óleo, produzindo um aumento considerável da acidez livre gerando um odor e sabor desagradável de ranço. Além destas condições também perdem componentes alimentícios valiosos como vitaminas, antioxidantes. A Tabela 8 mostra que seguindo as normas analíticas, as amostras analisadas não contêm umidade.

Tabela 8 - Umidade dos óleos vegetais

Óleos	Umidade a 105°C %
Soja 1	0
Soja 2	0
Girassol	0
Milho	0
Arroz	0

4.6 Determinação de Insolúveis Orgânicos

Essa determinação pode ser utilizada para verificar o teor de matéria insolúvel em éter de petróleo, onde a maioria dos óleos e gorduras são solúveis neste solvente orgânico. Estes insolúveis podem ser óleos oxidados, resíduos inorgânicos, gorduras de alto ponto de fusão e ainda misturas com óleos de mamona que é insolúvel em éter de petróleo. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos de matéria insolúvel desses óleos. Não foram encontrados na literatura valores para as características mínimas, no entanto, a partir dos dados obtidos, acredita-se serem baixos não representando grandes contaminações.

Tabela 9 - Insolúveis no éter dos óleos vegetais

Óleos	Insolúveis totais %	Insolúveis no éter %
Soja 1	0,026	0,026
Soja 2	0,037	0,037
Girassol	0,078	0,078
Milho	0,085	0,085
Arroz	0,108	0,108

4.7 Determinação de Cinzas

Resíduo por incineração ou cinza é o nome dado ao resíduo obtido por aquecimento de um produto em temperatura próxima a 550 °C. Nem sempre este resíduo representa toda a substância inorgânica presente na amostra, pois alguns sais podem sofrer redução ou volatilização nesse aquecimento.

A Tabela 10 mostra os resultados da quantidade de cinza nessas amostras de óleos, pode-se concluir que as matérias consideradas insolúveis totais obtidas nas determinações de insolúveis no éter são de origem orgânica uma vez que após a queima em mufla a 550°C, não foi obtido teor de cinzas nas amostras investigadas. Não foram encontrados na literatura valores para as características mínimas para a determinação de cinzas.

Tabela 10 - Cinzas dos óleos vegetais

Óleos	Cinzas
Soja 1	0
Soja 2	0
Girassol	0
Milho	0
Arroz	0

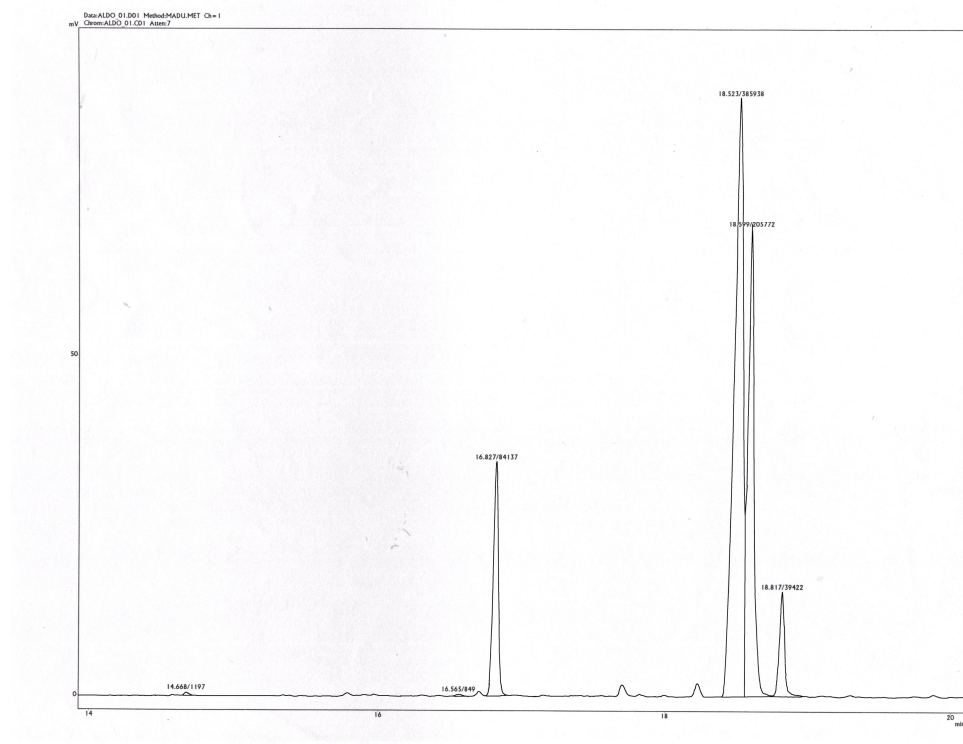
4.8 Ácidos Graxos

Os óleos comestíveis podem ser identificados, através da composição de ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa. Com esta técnica analítica foi possível quantificar os ácidos graxos contidos nos diferentes óleos comestíveis analisados. Através do sinal gerado por um detector cromatográfico adequado obtêm-se um pico cuja área é proporcional à massa do analito.¹³

Os picos cromatográficos foram caracterizados relacionando os cromatogramas obtidos com os cromatogramas padrões, através dos tempos de retenção. As Figuras de 14 a 17 mostram os cromatogramas obtidos para os óleos comestíveis analisados.

Analizando o cromatograma da amostra de óleo de arroz, não foi possível determinar as porcentagens em massa dos ácidos graxos, pois o mesmo apresenta-se com muitas impurezas, não sendo possível afirmar se as impurezas são oriundas da própria amostra ou da técnica de derivatização (esterificação) do óleo comestível.

Os resultados apresentados nas Tabelas 11 a 14, das amostras dos diferentes óleos comestíveis mostram as porcentagens em massa dentro dos padrões da ANVISA, demonstrando que a técnica de derivatização (esterificação) do óleo é representativa.



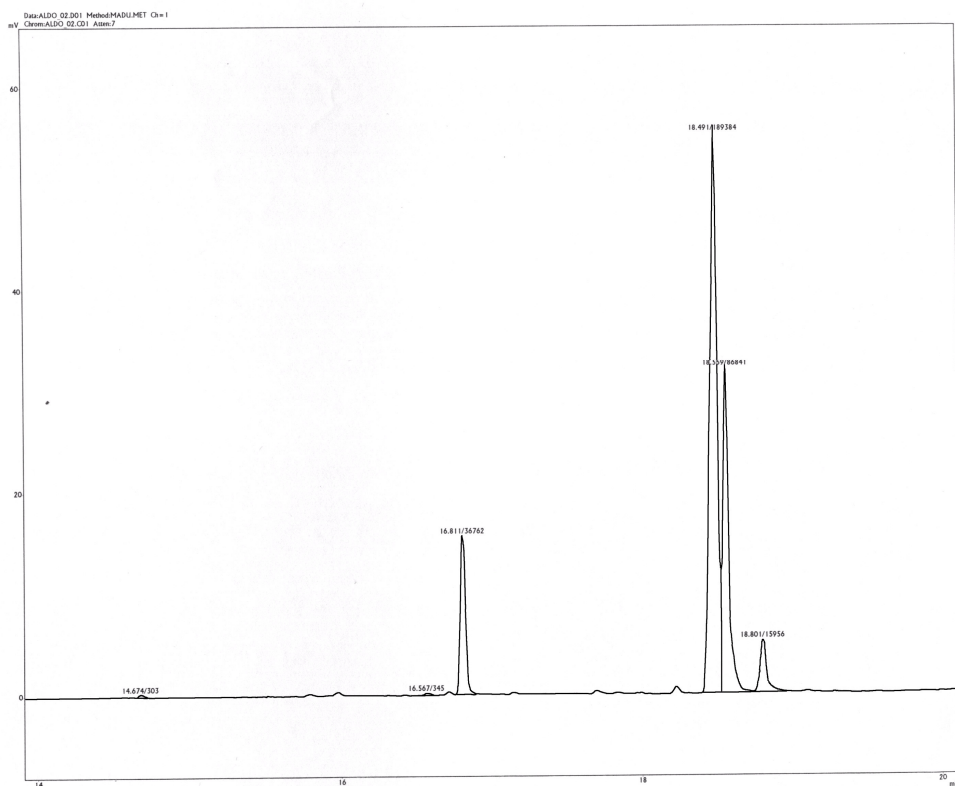


Figura 14 – Cromatogramas dos óleos vegetais de soja 1 e 2

Tabela 11 - Composição de ácidos graxos dos óleos de soja

Ácido Graxo	Ácido graxo (g ácido/100g amostra)			
	Símbolo	ANVISA	Óleo de Soja 1	Óleo de Soja 2
Mirístico	14:0	< 0,5	-	-
Palmítico	16:0	7,0 - 14,0	11,76	11,17
Palmitoléico	16:1	< 0,5	-	-
Estearico	18:0	1,4 - 5,5	5,51	4,86
Oléico	C ₁₈ :1Δ ⁹	19,0 - 30,0	28,77	26,40
Linoléico	C ₁₈ :2Δ ^{9,12}	44,0 - 62,0	53,96	57,57
Linolênico	C ₁₈ :3Δ ^{9,12,15}	4,0 - 11,0	-	-

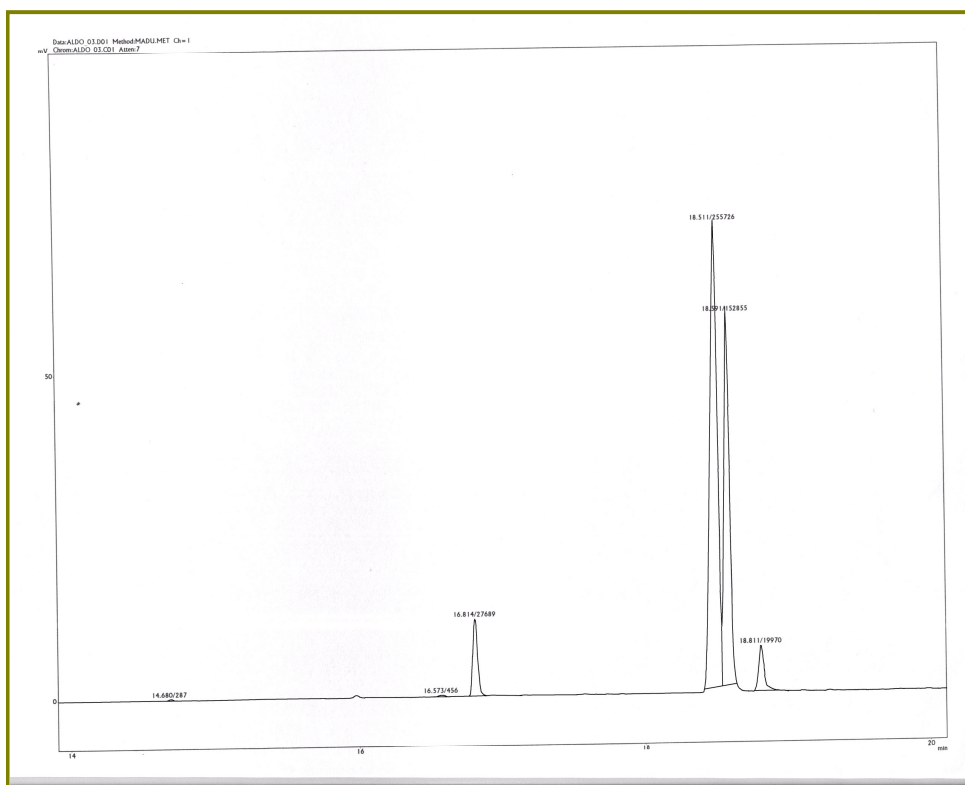


Figura 15 – Cromatograma do óleo vegetal de girassol

Tabela 12 - Composição de ácidos graxos do óleo de girassol

Ácido Graxo	Ácido graxo (g ácido/100g amostra)		
	Símbolo	ANVISA	Óleo de Girassol
Mirístico	14: 0	< 0,5	-
Palmítico	16:0	3,0 -10,0	6,07
Palmitoléico	16:1	< 1,0	-
Estearíco	18:0	1,0 - 10,0	4,38
Oléico	C ₁₈ :1Δ ⁹	14,0 - 35,0	33,50
Linoléico	C ₁₈ :2Δ ^{9,12}	55,0 - 75,0	56,05
Linolênico	C ₁₈ :3Δ ^{9,12,15}	< 0,3	-

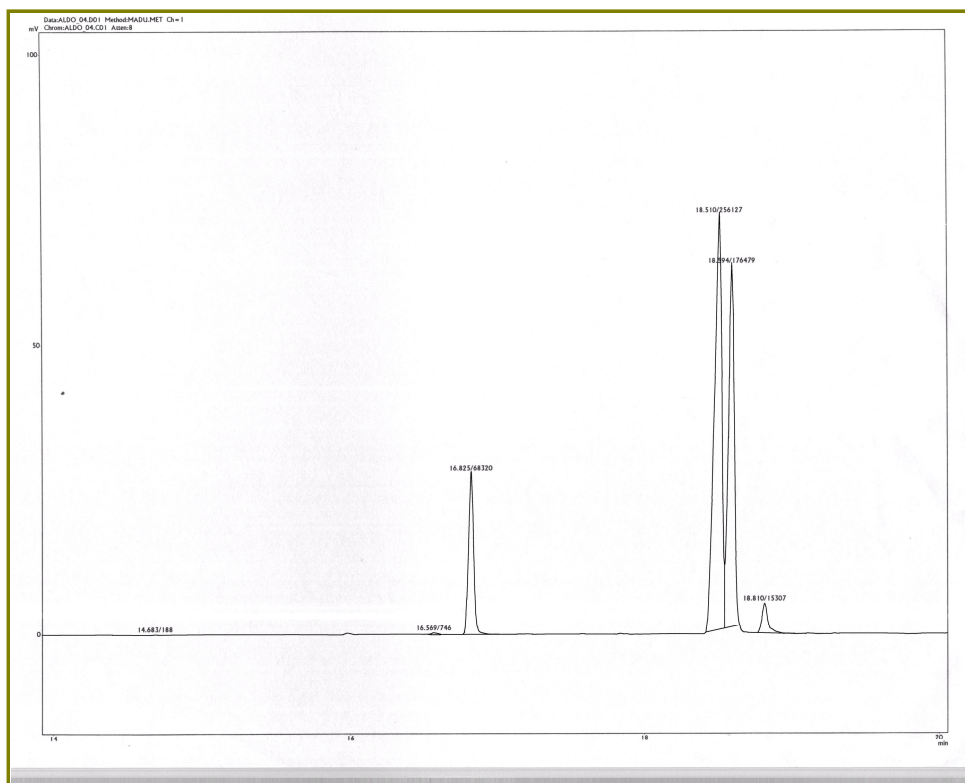


Figura 16 – Cromatograma do óleo vegetal de milho

Tabela 13 - Composição de ácidos graxos do óleo de milho

Ácido Graxo	Ácido graxo (g ácido/100g amostra)		
	Símbolo	ANVISA	Óleo de Milho
Mirístico	14:0	< 0,1	-
Palmítico	16:0	9,0 - 14,0	13,23
Palmitoléico	16:1	< 0,5	-
Estearico	18:0	0,5 - 4,0	2,96
Oléico	C ₁₈ :1Δ ⁹	24,0 - 42,0	34,18
Linoléico	C ₁₈ :2Δ ^{9,12}	34,0 - 62,0	49,61
Linolênico	C ₁₈ :3Δ ^{9,12,15}	< 2,0	-

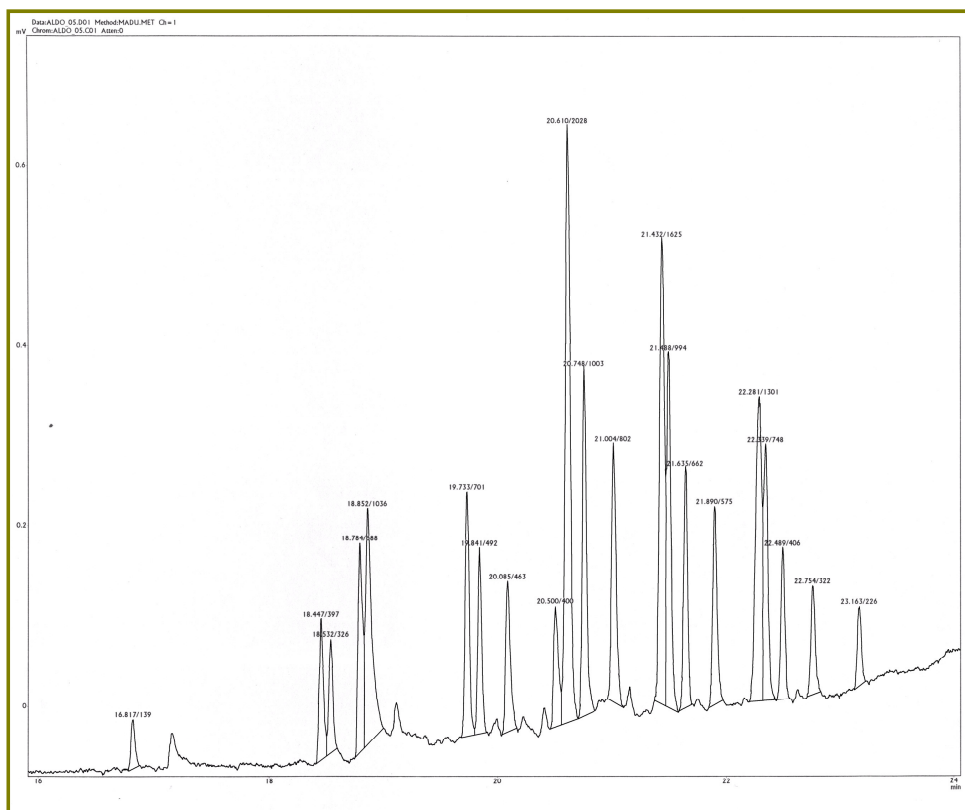


Figura 17 – Cromatograma do óleo vegetal de arroz

Tabela 14 - Composição de ácidos graxos do óleo de arroz

Ácido Graxo	Ácido graxo (g ácido/100g amostra)		
	Símbolo	ANVISA	Óleo de Arroz
Mirístico	14: 0	0,4 -1,0	-
Palmítico	16:0	12,0 -18,0	-
Palmitoléico	16:1	0,2 - 0,4	-
Estearico	18:0	1,0 - 3,0	-
Oléico	C ₁₈ :1Δ ⁹	40,0 - 50,0	-
Linoléico	C ₁₈ :2Δ ^{9,12}	29,0 - 42,0	-
Linolênico	C ₁₈ :3Δ ^{9,12,15}	< 1,0	-

5. CONCLUSÃO

Cada vez mais se pode dizer que com o desenvolvimento tecnológico nas áreas de produção, extração e processamento de óleos comestíveis é essencial o controle de identificação e determinação dos constituintes de interesse para avaliar a qualidade do produto. Assegurando dessa maneira, o valor nutricional, paladar, aparência, e principalmente eliminar o máximo de interferentes como impurezas e contaminantes assegurando a saúde pública.

Com as técnicas analíticas aplicadas pode-se dizer que os resultados estão dentro da faixa aceitável normatizada pela ANVISA. Das cinco amostras analisadas o óleo de arroz apresentou-se fora da faixa aceitável em relação à cromatografia em fase gasosa, não sendo possível analisar o cromatograma para identificar os picos correspondentes aos tempos de retenção, que caracterizam os ácidos graxos que compõem este óleo. A não caracterização dos picos pode-se atribuir a contaminações da própria amostra ou ainda no procedimento de derivatização (esterificação) não ter ocorrido por completo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CELLA, R. C. F; REGITANO-D'ARCE, M. A. B; SPOTO, M. H. F; Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal; Ciência e Tecnologia de Alimentos, 22 (2), 2002.
2. ANS, V. G; MATTOS, E. S; JORGE, N; Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares; Ciência e Tecnologia de Alimentos, 19 (3), 1999.
3. LIMA, J. R; GONÇALVES, A. G; Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura; Química Nova, 17 (5), 392-396, 1994.
4. http://www.fazenda.gov.br/seae/documentos/pareceres/Servicos/pcr060862004DF_ac08012009096200303.pdf acessado em 20/06
5. BLOCK, J. M; Dissertação de Mestrado – Comportamento térmico de gorduras produzidas no Brasil. USFC – Centro de Ciências dos Alimentos, Florianópolis – S.C, 1992.
6. BARTHUS, R. C; Dissertação de Mestrado – Aplicação de Métodos Quimiométricos para Análises de Controle de Qualidade de Óleos Vegetais Utilizando Espectroscopias no Infravermelho e Raman. UNICAMP, Campinas – S.P, 1999.
7. ARAÚJO, J. M. A; Química de alimentos – Teoria e Prática. 2ª edição. Editora da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, 1999.
8. UIEARA, M; Apostila do Curso de Química Orgânica e Biológica – Lipídios. UFSC –Departamento de Química, Florianópolis – S.C.
9. MORETTO, E; ALVES, R. F; Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. 1ª edição. Livraria Varela, São Paulo, 1998.

10. PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO, N. P. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Volume 1 – Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3ª edição. São Paulo, 1985.
11. A.O.A.C – AMERICAN OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 15 Ed, V.2,1990.
12. FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 13ª Ed.,1989
13. <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=135> (site ANVISA)
14. LANÇAS, F. M.; McNAIR, H. M.; Cromatografia em Fase Gasosa. *Química Nova*, 6-13, janeiro 1983.
15. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; Introdução a Métodos Cromatográficos. 6ª edição. Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
16. MORITA, T; & ASSUNÇÃO, R. M. V.; Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação. 2ª Ed. Edgard Blucher, 1976.
17. VOGEL, A.I.; Análise química quantitativa. 4ª Ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois,1981.